

83-797462/43 A14 SEKISUI CHEMI IND KK (TSEI) 08.03.82-JP-036841 (14.09.83) C08k-05/20 C08l-23/08 C08l-27/06 Resin compsn. for medical utensil - contains vinyl chloride resin, ethylene-carbon monoxide-vinyl acetate copolymer and acid amide cpd.	SEKI 08.03.82 *J5 8154-746-A A(4-A, 4-E2B, 4-F9, 4-G8, 7-A2B, 8-M10, 12-V3)
C83-103096 Full Patentees: Sekisui Chem. Ind. KK; Tokuyama Sekisui KK. A resin compsn. contains (a) vinyl chloride resin; (b) ethylene-carbon monoxide-vinyl acetate copolymer and (c) acid amide type cpds. of formula (I) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \quad (\text{I})$ (where R is greater than 5C and less than 29C satd. hydrocarbon gp.). <u>ADVANTAGES/USES</u> The compsn. is used for the medical utensils e.g. tubes for liquid and blood transfusion blood bags.	256 The products have excellent flexibility, transparency and show no hemolysis properties, cell toxicity and surface tackiness. <u>DETAILS</u> Component (b) contains 1 pt. wt. of ethylene, 0.03-0.5 pt. wt. of carbon monoxide and 0.1-0.9 pt. wt. of vinyl acetate. Amt. of (b) added is 5-200 pts. wt. per 100 pts. wt. of (a). Component (c) lowers the surface tackiness of the compsns. comprising (a) and (b). Component (c) is, e.g. capric acid amide, lauric acid amide or stearic acid amide. Particularly, the cpds. having m. pt. of 100-115°C and molecular wt. of 200-350 are pref. used, including e.g. palmitic acid amide. Amt. of (c) added is 0.05-5 pts. wt. per 100 pts. wt. of the compsns. of (a) and (c). Addition of magnesium oxide and/or calcium oxide fine powder to the compsns. inhibits the hemolysis and cell toxicity. (4ppW136NMDwgNo0/0). J58154746-A

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—154746

Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和58年(1983)9月14日

C 08 L 27/06

6681—4 J

発明の数 1

C 08 K 5/20

7342—4 J

審査請求 未請求

C 08 L 23/08

6609—4 J

(全 4 頁)

⑭医療器材用樹脂組成物

⑯特 願 昭57—36841

⑰出 願 昭57(1982)3月8日

⑱発 明 者 畑洋義

滋賀県甲賀郡甲西町菩提寺2093
番地の276

⑲発 明 者 本多誠一郎

宝塚市雲雀丘1丁目4番12—204
号

⑳発 明 者 細川誠也

茨木市鮎川2丁目13番9号

㉑発 明 者 神吉和彦

⑱発 明 者 松宮俊治

新南陽市大字富田字大神312番
地の16

㉒発 明 者 坂本和夫

新南陽市大字富田字大神2289番
地の2

㉓出 願 人 積水化学工業株式会社

大阪市北区西天満2丁目4番4
号

㉔出 願 人 徳山積水工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4
号

明 細 書

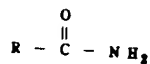
発明の名称

医療器材用樹脂組成物

特許請求の範囲

1. (i)塩化ビニル系樹脂と、(ii)エチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体と、

(i)一般式



(但し、式中Rは炭素数が5以上29以下で

ある飽和炭化水素基

で置換される酸アミド系化合物とを含有する、
医療器材用樹脂組成物

2. 塩化ビニル系樹脂が、塩化ビニル・エチレン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の医療器材用樹脂組成物

3. 酸化カルシウム微粉末又は(及び)酸化マグネシウム微粉末を含有することを特徴とする、
特許請求の範囲第1項又は第2項記載の医療器材用樹脂組成物

材用樹脂組成物

発明の詳細な説明

本発明は医療器材、特に輸液保存用バッグ、血液保存容器、人工腎臓の血液回路用チューブ等を構成するに適用した樹脂組成物に関する。

従来、医療用器材として例えば血液を運搬したり保存するために血液バッグが使用され、又腎臓障害の患者に対し人工腎臓による透析を行なうに際し、血液回路用チューブが使用される。そしてこれらに要求される性質は柔軟であつて変質せず、血液と長く接触しても血液を変質せたり、血液中に異物を移行させたりするものであるのではない。

又、血液回路用チューブは、内部を通過する血液を外側から観察できる透明性と、自在に変形しうる柔軟性、チューブの外側からクランプで締め付けたり外したりする際にチューブが速やかに元の形状に回復し、この操作によつて血液を随時止めたりすることができる反発弾性、チューブ同士が、癒着したりすることがない表面の

非粘着性等が要求される。

ところで従来血液バンプや血液回路用チューブは塩化ビニル系樹脂にジオクタルフタレートを多量に添加して作られた組成物が使用されてきた。この組成物は、柔軟性、透明性の点ではすぐれているが、ジオクタルフタレートが僅かながら溶出し、血液を通じて体内へ吸収、蓄積されることが欠点とされた。また、血液回路用チューブは、滅菌のためにエチレンオキサイドガスをこれに接触させることがあるが、このようになると、エチレンオキไซด์を吸収する性質があることも欠点とされた。

そこでこのような欠点のない血液バンプ、血液回路用チューブ組成物の樹脂組成物を作る必要があつた。

本発明者等は上述のジオクタルフタレート含有の塩化ビニル系樹脂が、若干の欠点を持ちながら既に実際に使用され、日本薬局方や厚生省告示に定められた試験基準に合格していることに注目し、塩化ビニル系樹脂の改良を行ないジオ

樹脂に説明する。

本発明で用いられる塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルの単量重合体に限らず、塩化ビニルの共重合体であつてもよい。塩化ビニルの共重合体としては、塩化ビニルと他の単量体とを共重合させて得た共重合体のほか、他の重合体又は共重合体に、塩化ビニルをグラフト重合させて得たグラフト重合体をも用いることができる。上述の他の単量体としては、エチレン、プロピレン等のα-オレフィン類、酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のビニルエステル類、ノルボルニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、臭化ビニル、弗化ビニル等のハロゲン化ビニル類、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、等の不飽和酸類、及びこれらのエステル類、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン等を挙げることができる。グラフト共重合体の幹となる重合体又は共重合体としては、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合

特開昭58-154746(2)

クタルフタレートを使用しない樹脂組成物により上記欠点を解消しようとした。

そして可塑剤を実質的に使用することなく、塩化ビニル系樹脂を軟質化する方法としてエチレン-一酸化炭素-酢酸ビニルの三元共重合体が有効であることを見出した。

しかしながらエチレン-一酸化炭素-酢酸ビニルの三元共重合体に起因して表面粘着性を生ずるものとなつたので、更に鋭意検討を重ねた結果、特定の酸アミド系化合物を含有させることによつて表面粘着性を低くできることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明の要旨は、(I)塩化ビニル系樹脂と、(II)エチレン-一酸化炭素-酢酸ビニル共重合体と、



(但し、式中Rは炭素数が5以上29以下である飽和炭化水素基)で表わされる酸アミド系化合物とを含有する医療器材用樹脂組成物に存する。次に本発明医療器材用樹脂組成物について更に

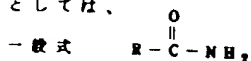
体を挙げるができる。さらに、塩化ビニル樹脂を塩素化して得た、塩素化塩化ビニル樹脂も使用できる。

本発明で用いられるエチレン-一酸化炭素-酢酸ビニル共重合体は、例えばデュポン社製「エルパロイ741」等が市販されているが、これらを含めて1重量部のエチレンに対し0.3乃至0.5重量部の一酸化炭素と0.1乃至0.9重量部の酢酸ビニルを共重合させたものである。エチレン-一酸化炭素-酢酸ビニル共重合体は塩化ビニル系樹脂100重量部に対し5乃至200重量部の割合で使用するのが好適であり、医療器材用樹脂組成物として優れた柔軟性と透明性が得られる。

しかしながら塩化ビニル系樹脂とエチレン-一酸化炭素-酢酸ビニル共重合体からなる組成物では、かゝる組成物より得られる医療器材を長時間重ねて放置するに際し相互間で接着しやすく、いわゆる表面粘着性を示しやすいので、特定の酸アミド化合物を含有させることによ

つて表面粘着性を低下させるものである。

本発明において使用される酸アミド系化合物としては、



(但し、式中Rは5以上29以下の飽和炭化水素基)で表わされるものである。

かかる酸アミド系化合物としては、カプロン酸アミド、カプリル酸アミド、ペラルゴニン酸アミド、カブリン酸アミド、タンデシリン酸アミド、ラクリン酸アミド、トリデレリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、ペンタデレリン酸アミド、パルミチン酸アミド、マーガリン酸アミド、ステアリン酸アミド、ノンデシリン酸アミド、アラキジン酸アミド、ベヘニン酸アミド、リグノセリン酸アミド、セロチン酸アミド等が挙げられる。

上記の化合物の中で、特に好適なものは、融点が100℃乃至115℃の範囲内にあり、分子量が200乃至350の範囲内にあるものであり、例えばミリスチン酸アミド、パルミチン酸

られる組成物は、溶血性や細胞毒性が低くであり、医療器材組成物として好ましい性質を持つものであるが、該組成物に酸化マグネシウム微粉末又は(及び)酸化カルシウム微粉末を加えることによつて、上記溶血性及び細胞毒性が完全に抑制される。酸化マグネシウム微粉末、酸化カルシウム微粉末はそれぞれ50μ以下の粒径を有するものであることが望ましい。

酸化マグネシウム微粉末、酸化カルシウム微粉末は、該塩化ビニル系樹脂及びエチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体、前記酸アミド系化合物からなる組成物100重量部に対して、0.01ないし5重量部の範囲の比率で加えられることが望ましい。

本発明における組成物の熱安定性、耐酸化性を改善するために、血液等に有害な影響を及ぼさない範囲内で、安定剤や可塑剤を該組成物中に配合することができ。

安定剤としては例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム

特開昭58-154746(3)

アミド、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド、ベヘニン酸アミド等である。更に最適なものは、パルミチン酸アミド及びステアリン酸アミドである。

前記酸アミド系化合物は前記した塩化ビニル系樹脂とエチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体からなる組成物100重量部に対して0.05ないし5重量部の比率で加えて使用されるのが好適である。

そして前記酸アミド系化合物は、エチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体に対し有効に作用して表面粘着性を抑制させる。

この表面粘着性の抑制効果は、不飽和炭化水素基を有する酸アミド系化合物を使用する際には殆んどもたらされることがなく、前記の飽和炭化水素基を有する酸アミド系化合物を使用した場合において得られるものである。

本発明塩化ビニル系樹脂と、エチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体からなる樹脂混合物と、前記酸アミド系化合物を含有せしめて得

等であり、可塑剤としてはエポキシ化大豆油、ジオクチルフタレート等を用いることができる。本発明医療器材用樹脂組成物は上記した様に塩化ビニル系樹脂と、エチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体と、前記酸アミド系化合物を含有するものであるから、これにより得られる医療器材は柔軟性、透明性に優れ且つ、溶血性、細胞毒性を示さないのみならず、エチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体に起因する表面粘着性が顕著に抑制され、医療器材を長時間重複して放置するさいに、器材相互間で粘着したりする問題が生じないものとなる。

本発明医療器材用樹脂組成物は医療用カテーテル、輸血や輸液用のチューブ、血液バッグ、輸液バッグ、人工透析にかける血液回路用チューブ等の医療器材の成形加工に好適に用いることができる。

以下に本発明の実施例を挙げる。なお、溶血性試験は日本薬局法「一般試験法」のなかの輸液用のプラスチック容器試験法に準拠して行なつ

た。

実施例 1

ポリ塩化ビニル（重合度 1050）100 重量部、エチレン・一酸化炭素・酢酸ビニル共重合体（エチレンの共重合成分量 65 重量%、一酸化炭素の共重合成分量 10 重量%）80 重量部、パルミチン酸アミド 0.8 重量部、酸化マグネシウム 0.3 重量部、Ca-Zn 系安定剤 0.6 重量部、エポキシ化大豆油 5 重量部を 2 本ロールに掛けて 140℃で巻繞してロールシートを得た。次いでこれを温度 150℃、圧力 100 kg/cm² の条件下に 3 分間プレス成形し、平面の平滑な厚さ 0.5 mm のシートを成形した。このシートについて溶血性試験を行なった結果、溶血作用を全く示さなかつた。次いで表面粘着性試験を行なった。表面粘着性試験は、上記のシートを幅 2 cm、長さ 13 cm の長方形の試験片に裁断し、これを 2 枚重ね合わせて試験片の一方の端部より 6 mm までの部分に均一に 500 g / 12 cm の荷重を加えた状態で 50℃で 24 時間放置し、プ

れた。

実施例 4

実施例 1 においてポリ塩化ビニル（重合度 1050）100 重量部にかえて、塩化ビニル・エチレン共重合体（重合度 800、エチレンの共重合成分量 4 重量%）100 重量部を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてシートを成形し、次いで溶血性試験、表面粘着性試験を行なった。その結果、溶血性を全く示さなかつた。又、最大剥離力は 36 g / 2 cm であり、パルミチン酸アミド 0.8 重量部を使用しない場合の最大剥離力 490 g / 2 cm に比して小さく、表面粘着性が顕著に低減していることが認められた。

実施例 5 ~ 6

実施例 4 においてパルミチン酸アミド 0.8 重量部にかえて、ステアリン酸アミド 0.5 重量部（実施例 5）、ベヘニン酸アミド 0.5 重量部（実施例 6）をそれぞれ使用した以外は実施例 4 と全く同様にしてシートを成形し、次いで溶血性試験、表面粘着性試験を行なった。

特開昭 58-154746 (4)

ロッキングさせた試料を 10 mm / 分の引張速度で T 型試験機させ、最大剥離力を求めることに従って行なった。その結果、最大剥離力は 24 g / 2 cm であり、パルミチン酸アミド 0.8 重量部を使用しない場合の最大剥離力 430 g / 2 cm に比して小さく、表面粘着性が顕著に低減していることが認められた。

実施例 2 ~ 3

実施例 1 において、パルミチン酸アミド 0.8 重量部にかえて、ステアリン酸アミド 0.5 重量部（実施例 2）、ベヘニン酸アミド 0.5 重量部（実施例 3）をそれぞれ使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてシートを成形し、次いで溶血性試験、表面粘着性試験を行なった。

その結果、いずれも溶血性を全く示さなかつた。又、最大剥離力は 19 g / 2 cm（実施例 2）、21 g / 2 cm（実施例 3）であり、ステアリン酸アミドやベヘニン酸アミドを使用しない場合の最大剥離力 430 g / 2 cm に比して小さく、表面粘着性が顕著に低減していることが認めら

その結果、いずれも溶血性を全く示さなかつた。又、最大剥離力は 22 g / 2 cm（実施例 5）、27 g / 2 cm（実施例 6）であり、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミドを使用しない場合の最大剥離力 490 g / 2 cm に比して小さく、表面粘着性が顕著に低減していることが認められた。

特許出願人

日本化学工業株式会社

代表者 藤 田 基 利

徳山化学工業株式会社

代表者 中 井 俊 夫